

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

SAD  
#3  
10-18-00

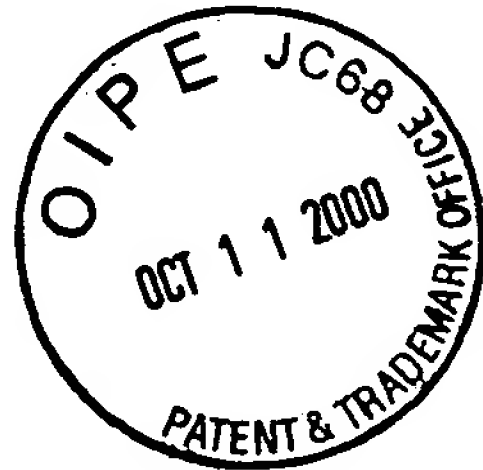
In re application of:

TOKORO, HISATO, et al.

Appln. No.: 09/610,476

Filed: July 05, 2000

For: ARC SEGMENT MAGNET, RING MAGNET AND METHOD FOR PRODUCING THEM



Group Art Unit: 1742

Mai

Examiner: ~~NOT YET ASSIGNED~~


SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the priority documents on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

  
Peter D. Olexy, P.C.  
Registration No. 24,513

SUGHRUE, MION, ZINN,  
MACPEAK & SEAS, PLLC  
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.  
Washington, D.C. 20037-3213  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

Enclosures: Japan 11-190351  
Japan 11-329590

Date: October 11, 2000

RECEIVED  
OCT 16 2000  
TO 1700 MAIL ROOM

polyethylene glycol-type  
polyvalent alcohol

7F-10 NO 09/02416  
1742

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 7月 5日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第190351号

願人

Applicant(s):

日立金属株式会社

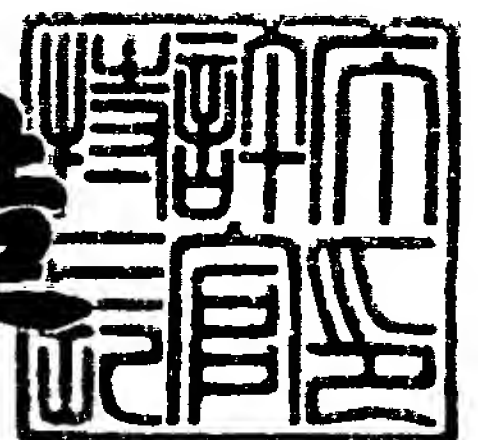


RECEIVED  
OCT 16 2001  
TO 1/00 MAIL ROOM

2000年 7月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3056881

【書類名】 特許願

【整理番号】 JK99039

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01F 1/057

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県熊谷市三ヶ尻 5 2 0 0 番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

    【氏名】 所 久人

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県熊谷市三ヶ尻 5 2 0 0 番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

    【氏名】 内田 公穂

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県熊谷市三ヶ尻 6 0 1 0 番地日立金属株式会社生産システム研究所内

    【氏名】 小田 和男

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県熊谷市三ヶ尻 6 0 1 0 番地日立金属株式会社生産システム研究所内

    【氏名】 三家本 司

【特許出願人】

    【識別番号】 000005083

    【氏名又は名称】 日立金属株式会社

    【代表者】 枝 徹也

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 010375

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 希土類焼結磁石およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $R_2 T_{14} B$  型金属間化合物（R は Y を含む希土類元素の少なくとも 1 種、T は Fe または Fe と Co）を主相とするとともに、20℃において 48.0 MG Oe 以上の最大エネルギー積  $(BH)_{max}$  と 14.0 k Oe 以上の保磁力  $i H_c$  と 96.0 % 以上の磁化方向の配向度  $(B_r / 4 \pi I_{max})$  とを有することを特徴とする希土類焼結磁石。

【請求項 2】 主成分の R と T と B との合計を 100 重量%としたとき、重量%で R が 28～31%、B が 0.8～1.5%、残部 T からなる主成分を有する希土類焼結磁石であって、前記希土類焼結磁石の全重量を 100 重量%としたとき重量%で酸素を 0.25%以下、炭素を 0.15%以下、窒素を 0.15%以下含有する請求項 1 に希土類焼結磁石。

【請求項 3】 Ca を 0.3 重量%以下（0 を含まず）含有する請求項 1 または 2 に記載の希土類焼結磁石。

【請求項 4】 (105) 面からの X 線回折ピーク強度  $I(105)$  と (006) 面からの X 線回折ピーク強度  $I(006)$  との比率； $I(105) / I(006) = 0.50 \sim 0.80$  である請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の希土類焼結磁石。

【請求項 5】  $R_2 T_{14} B$  型金属間化合物（R は Y を含む希土類元素の少なくとも 1 種、T は Fe または Fe と Co）を主相とするとともに、厚みが 0.5～20 mm であり、かつ異形品形状を有することを特徴とする希土類焼結磁石。

【請求項 6】 厚みが 0.5～3 mm であるアークセグメント形状を有する請求項 5 に記載の希土類焼結磁石。

【請求項 7】 横磁場成形法により形成されたものである請求項 5 または 6 に記載の希土類焼結磁石。

【請求項 8】 希土類焼結磁石用原料合金を非酸化性雰囲気中で微粉碎後、鉱物油、合成油、植物油の少なくとも 1 種の油と非イオン性または陰イオン性の

界面活性剤とからなる液中に回収してスラリー状の成形原料を形成し、そのスラリーを用いて磁場中圧縮成形後、脱油処理、焼結、熱処理を行うことを特徴とする希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項 9】 スラリーに投入した前記希土類焼結磁石用原料微粉の総重量に対する前記界面活性剤の添加量が 0.01～0.3 重量%である請求項 8 に記載の希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項 10】 異形品形状を有する横磁場の圧縮成形体の密度分布が 4.3～4.7 g/cm<sup>3</sup> であり、かつ最終的に得られる異形品形状の希土類焼結磁石が R<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B 型金属間化合物（R は Y を含む希土類元素の少なくとも 1 種、T は Fe または Fe と Co）を主相とする請求項 8 または 9 に記載の希土類焼結磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、配向度を高めて従来よりも磁気特性を向上した希土類焼結磁石およびその製造方法に関する。

また本発明は、ニアネットの異形品形状、特に薄肉、長尺または薄肉長尺の異形品形状を有する高性能の希土類焼結磁石およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

希土類焼結磁石は原料合金を粉砕、成形、焼結、熱処理、加工し、さらに必要に応じて表面処理を施したものが実用に供されている。特に R<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B 型金属間化合物（R は Y を含む希土類元素の少なくとも 1 種、T は Fe または Fe と Co）を主相とする R-T-B 系希土類焼結磁石は高性能磁石として多用されている。しかし、前記原料合金の粉砕粉末は大気中で急激に酸化し、磁気特性の劣化を招来する。顕著な場合は急激な酸化により発火してしまうため安全性の面からも問題があった。急激な酸化を防止する方法として、本発明者らは、非酸化性の鉱物油または合成油中に希土類焼結磁石用の原料微粉を回収し、酸化を抑えつつ磁場中成形後、脱油、焼結、熱処理する希土類焼結磁石の製造方法（特開平 6-

3 2 2 4 6 9 号公報等参照) を提案した。この製造方法により、従来に比べて酸素含有量が低く抑えられてほぼ理論密度に相当する緻密化した高密度の焼結体を得られ、従来に比べて  $(BH)_{\max}$  を顕著に向上することができた。さらに、所定量のオレイン酸を添加した非酸化性の鉱物油、合成油または植物油中に希土類焼結磁石用の原料合金の微粉を回収して成形用のスラリー原料とすれば、連続成形性が顕著に改善されて高性能の希土類焼結磁石を効率よく量産できることを提案した(特開平 8 - 1 3 0 1 4 2 号公報等参照)。

しかしながら、前記提案により作製した希土類焼結磁石の磁化方向の配向度 ( $B_r / 4 \pi I_{\max}$ ) は期待されたほどには十分高くならず、さらなる高性能化の障害となっていた。ここで、 $4 \pi I_{\max}$  は  $4 \pi I$  (磁化の強さ) -  $H$  (磁界の強さ) 曲線における  $4 \pi I$  の最大値である。

さらに、前記提案を適用して薄肉または薄肉長尺のアークセグメントに代表される異形品を量産することがその成形性の悪さにより困難な状況だった。ここで、薄肉とは厚みが 3 mm 以下のものを、長尺とは長さが 5 0 mm 以上のものをいう。さらに、薄肉または薄肉長尺の異形品形状の成形体は非常に不均一な成形体密度分布を有し、その局所的な成形体密度の差によって焼結体素材の顕著な変形が発生する。このため、最終製品寸法を考慮しつつ焼結体素材の大きな変形を見込んで成形体寸法を大寸法化する必要があり、最終製品のコスト増を招来するという問題がある。

#### 【0 0 0 3】

異形品とは、例えば図 7 の斜視図において、(b) リング型、(c) アークセグメント型、(d) かまぼこ型のものをいう。広義には、断面形状が凸部を有するものを包含する。

#### 【0 0 0 4】

#### 【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明の課題は、配向度を高めて従来よりも磁気特性を向上した希土類焼結磁石およびその製造方法を提供することである。

また本発明の課題は、ニアネットの異形品形状、特に薄肉、長尺または薄肉長尺の異形品形状を有する高性能の希土類焼結磁石およびその製造方法を提供する



ことである。

### 【0005】

#### 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決した本発明は、 $R_2T_{14}B$ 型金属間化合物（ $R$ は $Y$ を含む希土類元素の少なくとも1種、 $T$ は $Fe$ または $Fe$ と $Co$ ）を主相とするとともに、 $20^\circ C$ において $48.0 MG Oe$ 以上の最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ と $14.0 k Oe$ 以上の保磁力 $i H c$ と $96.0\%$ 以上の磁化方向の配向度 $(B_r / 4\pi I_{max})$ とを有する希土類焼結磁石である。

前記磁石は、 $(105)$ 面からのX線回折ピーク強度 $I(105)$ と $(006)$ 面からのX線回折ピーク $I(006)$ との比率； $I(105) / I(006) = 0.50 \sim 0.80$ になっているものが好ましい。

### 【0006】

本発明の希土類焼結磁石が $R_2T_{14}B$ 型金属間化合物を主相とする場合、許容される主成分組成は、最も広い場合で、重量％で、 $R$  28～33％、 $B$  0.5～2％、 $M_1$  0～0.6％（ $M_1$ は $Nb$ 、 $Mo$ 、 $W$ 、 $V$ 、 $Ta$ 、 $Cr$ 、 $Ti$ 、 $Zr$ 、 $Hf$ の少なくとも1種）、残部 $T$ からなることが好ましい（ただし、 $R + B + T + M_1 = 100$ 重量％とした場合）。

$R$ 量は28～33％が好ましい。 $R$ 量が28％未満では十分な $i H c$ が得られず、33％超では $B_r$ が大きく低下する。

$B$ 量は0.5～2％が好ましく、0.8～1.5％がより好ましい。 $B$ 量が0.5％未満では十分な $i H c$ が得られず、2％超では $B_r$ が大きく低下する。

$Nb$ 、 $Mo$ 、 $W$ 、 $V$ 、 $Ta$ 、 $Cr$ 、 $Ti$ 、 $Zr$ 、 $Hf$ の少なくとも1種からなる高融点金属元素 $M_1$ を0.01～0.6％含有することがより好ましい。 $M_1$ を0.01～0.6％含有することにより、焼結過程での主相結晶粒の過度の粒成長が抑えられて、 $14.0 k Oe$ 以上の $i H c$ を実現できる。しかし、 $M_1$ を0.6％超含有すると逆に主相結晶粒の正常な粒成長が阻害され、 $B_r$ の低下を招く。また、 $M_1$ 含有量が0.01％未満では添加効果が認められない。

次に、重量％で、主成分が $R$  28～33％、 $B$  0.8～1.5％、 $M_1$  0.01～0.6％（ $M_1$ は $Nb$ 、 $Mo$ 、 $W$ 、 $V$ 、 $Ta$ 、 $Cr$ 、 $Ti$ 、 $Zr$ 、 $Hf$ の



少なくとも1種)、 $M_2$  0.01~0.3% ( $M_2$ はAl, Ga, Cuの少なくとも1種)、残部Tからなる場合が実用性に富んでいる(ただし、 $R+B+T+M_1+M_2=100$ 重量%とした場合)。

$M_2$ 元素(Al, Ga, Cuの少なくとも1種)の含有量は0.01~0.3%とされる。

Alの含有によって*i H c*が向上し、焼結体の耐食性が改善される。しかし、Al含有量が0.3%超ではBrが大きく低下し、0.01%未満では*i H c*や耐食性を改善する効果が得られない。

Gaの含有により*i H c*が顕著に向上するが、Ga含有量が0.3%超ではBrが大きく低下し、0.01%未満では*i H c*を向上する効果が得られない。

Cuの微量添加は焼結体の耐食性の改善と*i H c*の向上に有効であるが、Cu含有量が0.3%超ではBrが大きく低下し、0.01%未満では耐食性の改善および*i H c*の向上が認められない。

Coの含有により焼結体の耐食性が改善され、かつキュリー点が上昇して永久磁石としての耐熱性が向上する。しかし、Co含有量が5%超では磁気特性に有害なFe-Co相が形成され、Brと*i H c*が共に低下する。よって、Co含有量は5%以下とされる。一方、Co含有量が0.5%未満では耐食性の改善や耐熱性の向上が認められない。よって、Co含有量は0.5~5%が好ましい。

不可避に含有される酸素は0.6%以下、炭素は0.15%以下が許容される。特に、酸素含有量が0.25%超で0.6%以下の場合は、R含有量が31%超で33%以下になるように選択することが高い磁気特性と良好な耐食性を確保するために好ましい。

#### 【0007】

また、本発明の希土類焼結磁石は、主成分のRとTとBとの合計を100重量%としたとき、重量%でRが28~31%、Bが0.8~1.5%、残部Tからなる主成分を有するとともに、前記希土類焼結磁石の全重量を100重量%としたとき重量%で酸素を0.25%以下、炭素を0.15%以下、窒素を0.15%以下含有することが好ましい。20℃において48.0MG Oe以上の最大エネルギー積(BH)<sub>max</sub>と14.0k Oe以上の保磁力*i H c*と96.0%以上

の磁化方向の配向度 ( $B_r / 4 \pi I_{\max}$ ) とを実現するために、酸素含有量は 0.18% 以下、炭素含有量は 0.10% 以下がより好ましい。本発明の希土類焼結磁石が  $R_2 T_{14} B$  型金属間化合物を主相とする場合、Ni めっき等の表面処理が必要になるが、窒素含有量が 0.02 ~ 0.15% の場合に良好な耐食性が付与されるのでより好ましい。

また、原料合金として Ca を還元剤とする還元拡散法により作製したものを用いて本発明の希土類焼結磁石を作製した場合、20℃において 48.0 MG Oe 以上の最大エネルギー積 ( $BH$ )<sub>max</sub> と 14.0 k Oe 以上の保磁力  $i H_c$  と 96.0% 以上の磁化方向の配向度 ( $B_r / 4 \pi I_{\max}$ ) とを実現するために、前記希土類焼結磁石の全重量を 100 重量% として Ca 含有量をより好ましくは 0.1 重量% 以下 (0 を含まず)、特に好ましくは 0.03 重量% 以下 (0 を含まず) に抑えることがよい。

#### 【0008】

また本発明は、 $R_2 T_{14} B$  型金属間化合物 (R は Y を含む希土類元素の少なくとも 1 種、T は Fe または Fe と Co) を主相とするとともに、厚みが 0.5 ~ 20 mm であり、かつ異形品形状を有する希土類焼結磁石である。さらに、10 ~ 300 mm の長さのものが製造可能である。特に、横磁場成形法によれば、20℃において 48.0 MG Oe 以上の最大エネルギー積 ( $BH$ )<sub>max</sub> と 14.0 k Oe 以上の保磁力  $i H_c$  と 96.0% 以上の磁化方向の配向度 ( $B_r / 4 \pi I_{\max}$ ) とを有するものを製造できる。ここで、厚みが 0.5 mm 未満では減磁が顕著になるので実用性に乏しく、厚みが 20 mm 超のものは昨今の小型化のニーズに適合しない。また、長さが 10 mm 未満のものは実用性に乏しく、長さが 300 mm 超のものは昨今の小型化のニーズに適合しない。

従来実験室レベルでも作製が困難であった、厚みが 0.5 ~ 3 mm の薄肉アーケセグメント形状の高性能希土類焼結磁石が、本発明により初めて実現された。さらに、厚みが 0.5 ~ 3 mm でかつ長さが 50 ~ 300 mm の薄肉長尺アーケセグメント形状の高性能希土類焼結磁石が、本発明により初めて実現された。特に、横磁場成形法によれば、前記の高い磁気特性を有するアーケセグメント形状品が得られる。

## 【 0 0 0 9 】

また本発明は、希土類焼結磁石用原料合金を非酸化性雰囲気中で微粉碎後、鉱物油、合成油、植物油の少なくとも1種の油と非イオン性または陰イオン性の界面活性剤とからなる液中に回収してスラリー状の成形原料を形成し、そのスラリーを用いて磁場中圧縮成形後、脱油処理、焼結、熱処理を行う希土類焼結磁石の製造方法である。スラリーに投入する前記原料合金の微粉の総重量に対する界面活性剤の添加量は0.01～0.3重量%が好ましい。添加量が0.01重量%未満では添加効果が認められず、0.3重量%超では逆に磁気特性が劣化する。

特に、 $R_2T_{14}B$ 型金属間化合物を主相としかつ横磁場成形法による異形品形状の希土類焼結磁石の製造において、成形体の密度分布を $4.3 \sim 4.7 \text{ g/cm}^3$ という高い範囲でかつ略均一にできるので、異形品形状の成形体から焼結体素材に至る収縮率および焼結による変形が従来より小さく抑えられる。よって、従来よりもニアネットの異形品形状を有する高性能のR-T-B系焼結磁石を製造できる。

## 【 0 0 1 0 】

本発明の希土類焼結磁石は $SmCo_5$ または $Sm_2TM_{17}$  (TMはCoとFeとCuとM' とからなり、M' はZr, Hf, Ti, Vの少なくとも1種である) を主相とするものでもよい。

## 【 0 0 1 1 】

本発明の希土類焼結磁石用原料合金の微粉碎は不活性ガスを粉碎媒体とするジェットミル等による乾式粉碎装置または酸化を阻止できる条件に設定された湿式ボールミル等の湿式粉碎装置を用いて行うことができる。

例えば、実質的に酸素濃度が0vol%の不活性ガス雰囲気中でジェットミル微粉碎後、大気に触れないように前記不活性ガス雰囲気中から直接微粉を鉱物油、合成油または植物油と非イオン性または陰イオン性の界面活性剤とからなる液中に回収することがよい。この方式により微粉を大気から遮断して酸化、水分の吸着を抑制することができる。なお、鉱物油、合成油、植物油のうちの2種以上からなる混合油を用いてもよい。

回収した混合物（スラリー）を用いて所定の成形装置により磁場中で圧縮成形

する。磁場中成形の方式には、加圧方向と磁場印加方向とが略平行な縦磁場成形方式と、加圧方向と磁場印加方向とが略直角の横磁場成形方式とがある。縦磁場成形方式に比べて横磁場成形方式の方が成形体の配向度が高くなるので、最終的に得られる希土類焼結磁石の  $B_r$ 、 $(BH)_{max}$  が高くなり、 $iH_c$  がやや低下する傾向を示す。本発明では、横磁場成形体を、順次焼結、熱処理（表面処理）して得られた希土類焼結磁石を、横磁場成形法により形成された希土類焼結磁石という。

成形体は、酸化による磁気特性の劣化を抑えるために、成形直後から脱油までの間前記油中で保存することが望ましい。

成形体を常温から焼結温度まで急激に昇温すると成形体の内部温度が急激に上昇し、成形体に残留する油と成形体の希土類元素とが反応して希土類炭化物を生成し磁気特性が劣化する。この対策として、温度  $100 \sim 500^\circ\text{C}$ 、圧力  $10^{-1} \text{ Torr}$  以下で 30 分以上加熱する脱油処理を施すことが望ましい。脱油処理により成形体に残留する油が十分に除去される。なお、脱油の加熱温度は  $100 \sim 500^\circ\text{C}$  であれば一点である必要はなく二点以上であってもよい。また  $10^{-1} \text{ Torr}$  以下で室温から  $500^\circ\text{C}$  までの昇温速度を  $10^\circ\text{C}/\text{分}$  以下、より好ましくは  $5^\circ\text{C}/\text{分}$  以下とする脱油処理を施すことによっても脱油が効率よく行われる。

#### 【0012】

鉱物油、合成油または植物油として、脱油および成形性の点から、分留点が  $350^\circ\text{C}$  以下のものがよく、動粘度については室温において  $10 \text{ cSt}$  以下のものがよく、さらに好ましくは  $5 \text{ cSt}$  以下のものがよい。

#### 【0013】

本発明に有用な非イオン性の界面活性剤として、ポリエチレングリコール型界面活性剤または多価アルコール型界面活性剤が挙げられる。

ポリエチレングリコール型界面活性剤として、高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキサイド

付加物、油脂のエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物の 1 種または 2 種以上が挙げられる。

また、多価アルコール型界面活性剤として、グリセロールの脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールの脂肪酸エステル、ソルビトールおよびソルビタンの脂肪酸エステル、ショ糖の脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルカノールアミン類の脂肪酸アミドの 1 種または 2 種以上が挙げられる。

これらのうち、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、グリセロールの脂肪酸エステル、ソルビトールおよびソルビタンの脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテルのいずれかがより好ましい。

#### 【0014】

また、本発明には陰イオン性の界面活性剤が有用である。例えば、特殊高分子界面活性剤または特殊ポリカルボン酸型高分子界面活性剤が挙げられる。

#### 【0015】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はそれら実施例により限定されるものではない。

#### （実施例 1）

主成分組成が、重量%で、Nd 22.6%、Pr 6.3%、Dy 1.3%、B 1.0%、Nb 0.2%、Al = 0.15%、Co 2.0%、Ga 0.08%、Cu 0.1%、残部 Fe からなる希土類焼結磁石用の原料合金粗粉を準備した。次に、この粗粉を酸素濃度が 10 ppm 以下の窒素ガス雰囲気中でジェットミル粉砕し、平均粉末粒径  $4.0 \mu\text{m}$  の微粉を得た。微粉は窒素ガス雰囲気中で、大気に触れさせずに直接、グリセロールの脂肪酸エステル（花王（株）製、商品名：エマゾール MO-50）を所定量添加した鉱物油（出光興産（株）製、商品名：出光スーパーゾル PA-30）中に回収しスラリー化した。グリセロールの脂肪酸エステルの添加量はスラリーに投入した前記微粉の総重量対比で 0.08 重量%とした。またスラリーに投入した鉱物油量は  $(\text{微粉総重量}) / (\text{微粉総重量} + \text{鉱物油総重量}) \times 100 (\%)$  で定義するスラリー濃度が約 70% になるように調整した。続いて、前記スラリーを用いて、配向磁場強度 13 kOe、成形圧



1.  $0.1 \text{ ton/cm}^2$  で横磁場の圧縮成形を行い、成形体を得た。この成形体を、約  $5 \times 10^{-1} \text{ Torr}$ 、 $200^\circ\text{C}$  で1時間加熱して脱油した。引き続き約  $3 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ 、 $1070^\circ\text{C}$  で2時間焼結して焼結体を得た。次に、Ar 雰囲気中で  $900^\circ\text{C}$  で2時間加熱後、冷却して  $480^\circ\text{C}$  で1時間加熱し、続いて  $460^\circ\text{C}$  で1時間加熱する熱処理を行い、その後室温まで冷却して本発明の希土類焼結磁石（図7の（a）に示す薄板状、厚みT方向が異方性付与方向）を得た。

この磁石を所定寸法に加工後、 $20^\circ\text{C}$  において  $150 \text{ kOe}$  のパルス磁場を印加して磁気特性を測定した。測定結果を表1に示す。

（実施例2、3）

表1に示す非イオン性界面活性剤を用いた以外は実施例1と同様にして希土類焼結磁石を作製し、磁気特性を測定した。測定結果を表1に示す。

（実施例4、5）

表1に示す陰イオン性界面活性剤を用いた以外は実施例1と同様にして希土類焼結磁石を作製し、磁気特性を測定した。測定結果を表1に示す。

（比較例1）

界面活性剤を用いずに前記微粉と鉱物油とからなるスラリーとした以外は実施例1と同様にして希土類焼結磁石を作製し、磁気特性を測定した。測定結果を表1に示す。

（比較例2）

非イオン性界面活性剤の代わりに、スラリーに投入した微粉の総重量に対する比率で  $0.04 \text{ wt}\%$  に相当するオレイン酸を鉱物油に添加したものをを用いてスラリーを形成した以外は、実施例1と同様にして希土類焼結磁石を作製し、磁気特性を測定した。測定結果を表1に示す。

【0016】

【表 1】

	界面活性剤	$B_r/4\pi I_{max}$ (%)	$i H_c$ (kOe)	$(BH)_{max}$ (MG0e)	密度 ( $g/cm^3$ )	炭素量 (wt%)
実施例 1	オレイン酸 モノグリセリド	96.7	15.3	49.7	7.60	0.14
実施例 2	ポリオキシエチレン アルキルアミン	97.1	15.2	49.4	7.59	0.14
実施例 3	ソルビタン トリオレート	97.1	15.2	49.1	7.59	0.14
実施例 4	特殊高分子 界面活性剤	96.9	14.7	49.1	7.59	0.14
実施例 5	特殊ポリカルボン酸型 高分子界面活性剤	96.1	15.0	48.9	7.59	0.14
比較例 1	なし	95.1	15.5	47.4	7.60	0.12
比較例 2	オレイン酸	95.6	12.6	44.9	7.60	0.18

## 【0017】

表 1 より、非イオン型の界面活性剤を添加したスラリーを用いて形成した実施例 1、2、3 の各希土類焼結磁石の磁化方向の配向度 ( $B_r/4\pi I_{max}$ )、( $BH$ ) $_{max}$  が界面活性剤を添加しないスラリーを用いて形成した比較例 1 の希土類焼結磁石に比べて顕著に向上しており、かつほぼ同等の  $i H_c$  を保持していることがわかる。

また、陰イオン型の界面活性剤を添加したスラリーを用いて形成した実施例 4、5 の希土類焼結磁石の ( $B_r/4\pi I_{max}$ )、( $BH$ ) $_{max}$  も比較例 1 の希土類焼結磁石に比べて向上しており、かつほぼ同等の  $i H_c$  を保持していることがわかる。

これに対し、界面活性剤の代わりにオレイン酸を添加したスラリーを用いて形成した比較例 2 の希土類焼結磁石の ( $B_r/4\pi I_{max}$ ) は比較例 1 に比べて向上しているが、 $i H_c$  および ( $BH$ ) $_{max}$  が顕著に低下しており、好ましくないことがわかる。

なお、上記の各実施例および各比較例の希土類焼結磁石の含有炭素量は 0.06 ~ 0.08 重量% の範囲にあり、かつ含有窒素量は約 0.06 重量% であり、有意差は認められなかった。

## 【0018】



図 1 に、実施例 1 ～ 5 および比較例 1、2 で作製した各成形体の代表的な成形体密度 ( $\rho g$ ) を示す。図 1 より、比較例 1 の場合に比べて、非イオン性または陰イオン性の界面活性剤を添加したスラリーを用いた実施例 1 ～ 5 の各成形体密度 ( $\rho g$ ) が増大していることがわかる。 $\rho g$  の増大は収縮率が低下することであり、かつ成形体強度が改善されて薄肉、長尺形状の成形が容易になることでもある。

図 2 に、実施例 1 ～ 5 および比較例 1、2 の各成形体の代表的な含油率を示す。含油率は、 $[(\text{成形体の重量}) - (\text{焼結体素材の重量})] / (\text{成形体の重量}) \times 100 (\%)$  で定義した。図 2 より、非イオン性または陰イオン性の界面活性剤を添加したスラリーを用いた実施例 1 ～ 5 の各成形体の含油率が減少していることがわかる。含油率は、 $[(\text{成形体の重量}) - (\text{焼結体素材の重量})] / (\text{成形体の重量}) \times 100 (\%)$  で定義した。図 2 より、非イオン性または陰イオン性の界面活性剤を添加したスラリーを用いた実施例 1 ～ 5 の各成形体の含油率が減少していることがわかる。含油率の減少は脱油工程の負担が軽減されることであり好ましい。

図 3 に、実施例 1 ～ 5 および比較例 1、2 の各焼結体素材の磁化方向の収縮率を示す。収縮率は、 $[(\text{磁化方向の成形体寸法}) - (\text{磁化方向の焼結体素材寸法})] / (\text{磁化方向の成形体寸法}) \times 100 (\%)$  で定義した。図 3 より、実施例 1 ～ 5 では磁化方向の収縮率が 24 ～ 26 % であり小さい。これに対し、比較例 1、2 の磁化方向の収縮率は 28 ～ 31 % と大きい。このように、本発明によれば、磁化方向の収縮率が 28 % 未満であるニアネットのものが得られる。

【0019】

(実施例 6)

グリセロールの脂肪酸エステルの添加量を変化した以外は実施例 1 と同様にして横磁場の圧縮成形を行い、成形体を作製した。各成形体の密度 ( $\rho g$ ) を測定した結果を図 4 に示す。図 4 より、 $\rho g$  はグリセロールの脂肪酸エステルの添加量に比例して増加するが、添加量が 0.2 ～ 0.3 % では  $\rho g$  および配向度がほぼ飽和することがわかった。そして、添加量が 0.3 % 超では  $i H c$  の低下が大きくなり、総合的に磁気特性が劣化する傾向が認められた。一方、添加量が 0.

0.1%未満では添加効果が認められなかった。よって、グリセロールの脂肪酸エステルは0.01～0.3%が好ましく、0.01～0.2%がより好ましい。

### 【0020】

図5に、実施例1の希土類焼結磁石からX線回折用の試料を切り出し、その試料のほぼ磁化方向に垂直な面が表面になるようにして理学電気(株)製のX線回折装置(RU-200BH)にセットし、 $2\theta - \theta$  走査法によりX線回折した結果を示す。X線源にはCuK $\alpha$ 1線( $\lambda = 0.15405 \text{ nm}$ )を用い、ノイズ(バックグラウンド)は装置に内蔵されたソフトにより除去した。図5から、主な回折ピークは主相である $R_2T_{14}B$ 型金属間化合物の、 $2\theta = 29.08^\circ$ の(004)面、 $38.06^\circ$ の(105)面、 $44.34^\circ$ の(006)面であり、(006)面からのX線回折ピーク強度： $I(006)$ を100%として、 $I(004)/I(006) = 0.33$ 、 $I(105)/I(006) = 0.63$ だった。

次に、図6に、比較例1の希土類焼結磁石からX線回折用の試料を切り出し、以降は実施例1の試料の場合と同様にしてX線回折した結果を示す。図6の主な回折ピークは図5と同様だったが、 $I(004)/I(006) = 0.32$ 、 $I(105)/I(006) = 0.96$ だった。

さらに、実施例2～5および比較例2の各希土類焼結磁石についても同様のX線回折を行った。その結果、実施例1～5のものは $I(105)/I(006) = 0.50 \sim 0.80$ の範囲にあり、比較例1、2では $I(105)/I(006) = 0.91 \sim 0.96$ だった。

### 【0021】

#### (実施例7)

図7(c)に示すアークセグメント形状の希土類焼結磁石を作製し、評価した実施例を以下に説明する。

まず実施例1で作製したスラリーを図8に示すスラリー供給装置15の原料タンク13に充填した。次に、スラリー供給装置15のスラリー供給管6を横磁場の印加されるアークセグメント形状のキャビティ3の開口部のほぼ中央に配置し

た。次に、スラリー供給管 6 をシリンダー（図示省略）で下降させ、下パンチ 2 の上面近傍位置（キャビティ 3 の底面近傍位置）で停止させた。次に、ポンプ 1 0 を作動させて原料タンク 1 3 からスラリーを配管 1 1 を通してキャビティ 3 に吐出しながら、スラリー供給管 6 を上昇させてキャビティ 3 に所定量のスラリーを充填した。次に、水平方向に  $13 \text{ kOe}$  の配向磁場を印加しながら  $1 \text{ ton/cm}^2$  の圧力で圧縮成形し、図 4 (c) に示す厚み  $T'$ 、長さ  $L'$  のアークセグメント形状の成形体 2 0 を得た。成形体 2 0 の 2 0 1 側が上パンチ側である。配向磁場の印加方向は図 4 (c) の紙面に対してほぼ垂直方向である。成形体 2 0 を図 4 (c) の点線で示すように 5 分割し、各分割成形体の  $\rho g$  を測定した。測定結果を表 2 に示す。表 2 より、 $4.5 \text{ g/cm}^3$  超でかつ最大値と最小値の差が  $0.20 \text{ g/cm}^3$  未満である良好な  $\rho g$  分布が得られた。

以降は実施例 1 と同条件で成形体 2 0 を焼結、熱処理後、表面の焼結肌がなくなるまで加工し、厚み  $T = 2.8 \text{ mm}$ 、長さ  $L = 80.0 \text{ mm}$ 、中心角  $\theta = 45^\circ$  の薄肉長尺アークセグメント形状の焼結体を得た。従来は、図 4 (c) のほぼ紙面に垂直な方向に異方性を有し、かつ厚み  $T$  が  $3.0 \text{ mm}$  以下、長さ  $L$  が  $50.0 \text{ mm}$  以上の薄肉、長尺のアークセグメント形状に形成した  $\text{R}_{20}\text{T}_{14}\text{B}$  型金属間化合物を主相とする焼結磁石の製造は困難であったが、本発明により初めて実現することができた。また、前記焼結体素材の磁化方向の収縮率は  $25.5\%$  であり小さく、かつ前記焼結体素材の外周面側の中央位置で評価した  $L$  方向の反りも小さかった。  $20^\circ\text{C}$  で磁気特性を測定した。その結果、磁化方向の配向度 ( $B_r / 4\pi I_{\text{max}} = 96.9\%$ 、 $i H_c = 15.4 \text{ kOe}$ 、 $(BH)_{\text{max}} = 49.8 \text{ MG Oe}$  という高い磁気特性が得られた。

### （比較例 3）

比較例 1 のスラリーを用いた以外は実施例 7 と同様にして横磁場成形法によるアークセグメント形状の希土類焼結磁石を作製し、評価した。この製造過程で作製したアークセグメント形状の成形体には小さな亀裂が認められた。この成形体を実施例 7 とほぼ同様に 5 分割し、測定した  $\rho g$  分布を表 2 に示す。また、得られた焼結体素材の磁化方向の収縮率は  $30.9\%$  であり、実施例 7 に比べて約  $5.4\%$  大きかった。また、前記焼結体素材の外周面側の中央位置で測定した  $L$  方

向の反りは実施例 7 に比べて約 1.3 mm 大きかった。反りが大きいのは、表 2 に示す通り、 $\rho g$  の最大値と最小値との差が実施例 7 に比べて大きく、かつ  $\rho g$  が低いからである。20℃で測定した磁気特性は、磁化方向の配向度 ( $B_r / 4\pi I_{\max}$ ) = 95.0%、 $i H_c = 15.4 \text{ kOe}$ 、 $(B H)_{\max} = 47.3 \text{ MG Oe}$  であり低かった。

【0022】

【表 2】

成形体 分割 No	実施例 7	比較例 3
201	4.69	4.13
202	4.60	3.98
203	4.56	3.92
204	4.53	4.01
205	4.59	4.17

【0023】

上記実施例では  $\theta = 45^\circ$  のアークセグメントの場合を記載したが、本発明によれば、 $\theta = 20 \sim 180^\circ$  のものを作製可能である。

また、上記実施例ではアークセグメントの場合を記載したが、本発明によれば、他の横磁場成形法による異形品形状のもの（例えば図 7 の (b) または (d) の形状を有し、図 7 の紙面にほぼ垂直な方向に異方性を付与したもの）でも、20℃において 48.0 MG Oe 以上の最大エネルギー積  $(B H)_{\max}$  と 14.0 kOe 以上の保磁力  $i H_c$  と 96.0% 以上の磁化方向の配向度 ( $B_r / 4\pi I_{\max}$ ) とが得られる。

【0024】

上記実施例では、横磁場成形法による場合を記載したが、縦磁場成形法を適用した場合でも従来とほぼ同等の高い  $i H_c$  を保持しつつ、従来に比べて高い磁化方向の配向度 ( $B_r / 4\pi I_{\max}$ ) および  $(B H)_{\max}$  を実現することができる。

【0025】

本発明によれば、20℃における測定値で、 $(B H)_{\max} = 48 \sim 52 \text{ MG Oe}$ 、 $i H_c = 14 \sim 20 \text{ kOe}$ 、磁化方向の配向度 ( $B_r / 4\pi I_{\max}$ ) = 96

。 0 ~ 9 8 . 0 % が実現可能である。

【 0 0 2 6 】

【発明の効果】

以上記述の通り、本発明によれば、

( 1 ) 従来に比べて磁化方向の配向度を顕著に改善した高性能の希土類焼結磁石およびその製造方法を提供することができる。

( 2 ) 従来に比べてニアネットの異形品形状を有する高性能の希土類焼結磁石およびその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

スラリーに添加する界面活性剤の種類と成形体密度との相関の一例を示す図である。

【図 2】

スラリーに添加する界面活性剤の種類と成形体含油率との相関の一例を示す図である。

【図 3】

スラリーに添加する界面活性剤の種類と収縮率との相関の一例を示す図である。

【図 4】

界面活性剤の添加量と成形体密度との相関の一例を示す図である。

【図 5】

本発明の希土類焼結磁石の X 線回折パターンの一例を示す図である。

【図 6】

比較例の希土類焼結磁石の X 線回折パターンを示す図である。

【図 7】

本発明の希土類焼結磁石の代表的な形状を示す図である。

【図 8】

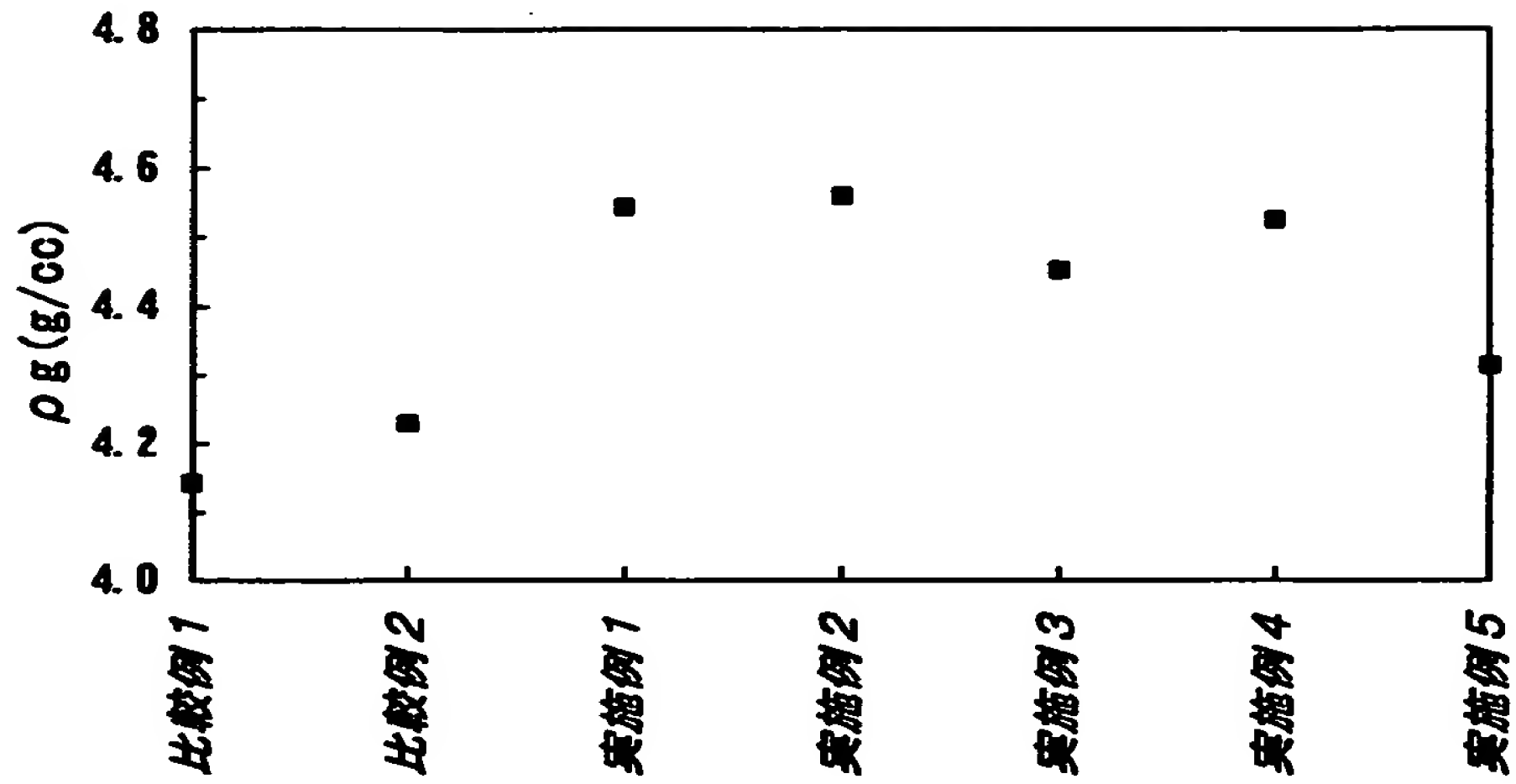
本発明に用いるスラリー供給装置の一例を示す要部断面図である。

【符号の説明】

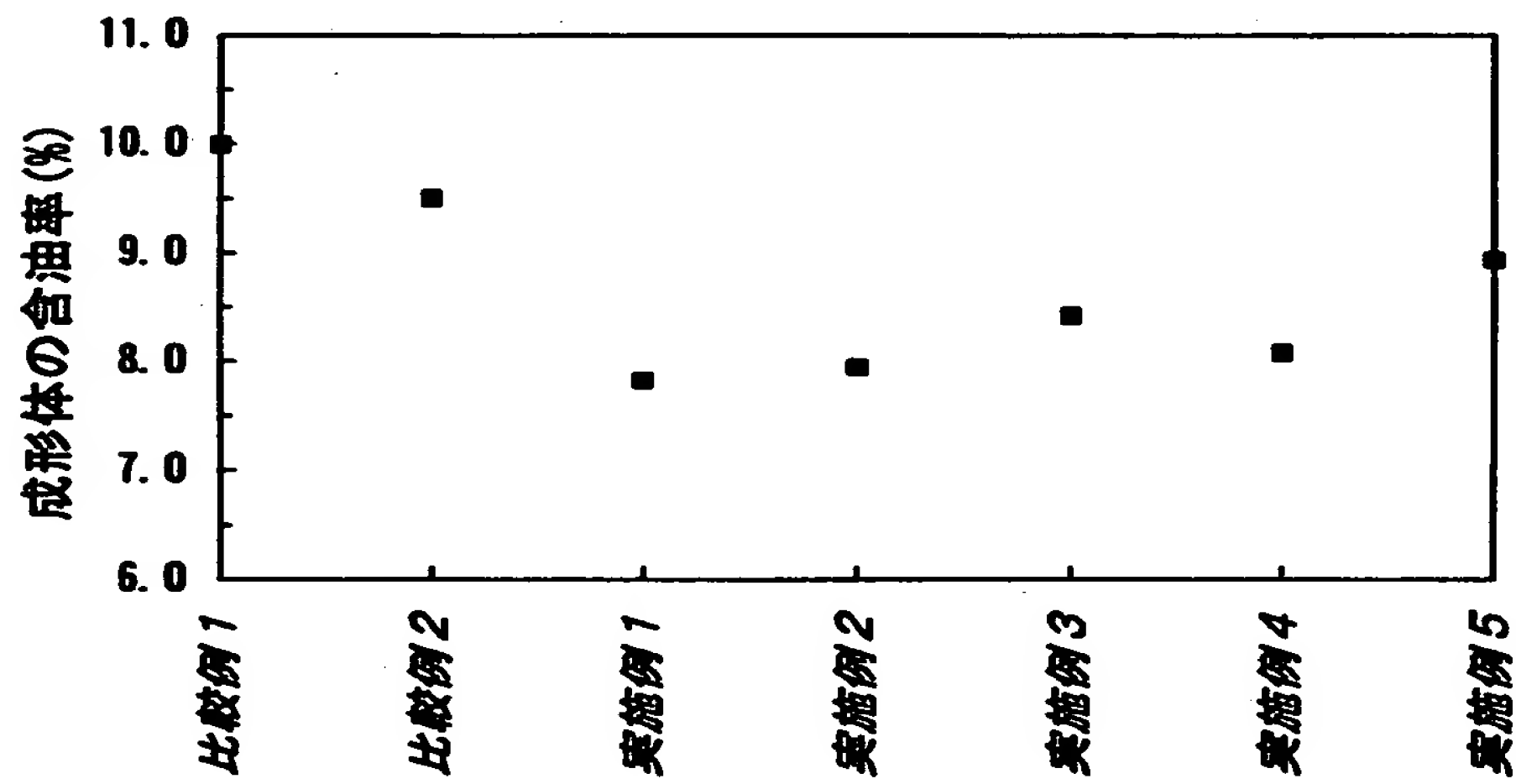
1    ダイス、 2    下パンチ、 3    キャビティ、 4    移動手段、 5    供給ヘッド  
、 6    スラリー供給管、 7    プレート、 8    摺動板、 9    供給ヘッド本体、 1 0  
スラリー供給手段、 1 1    配管、 1 2    制御装置、 1 3    タンク、 1 5    スラ  
リー供給装置。

【書類名】 図面

【図 1】

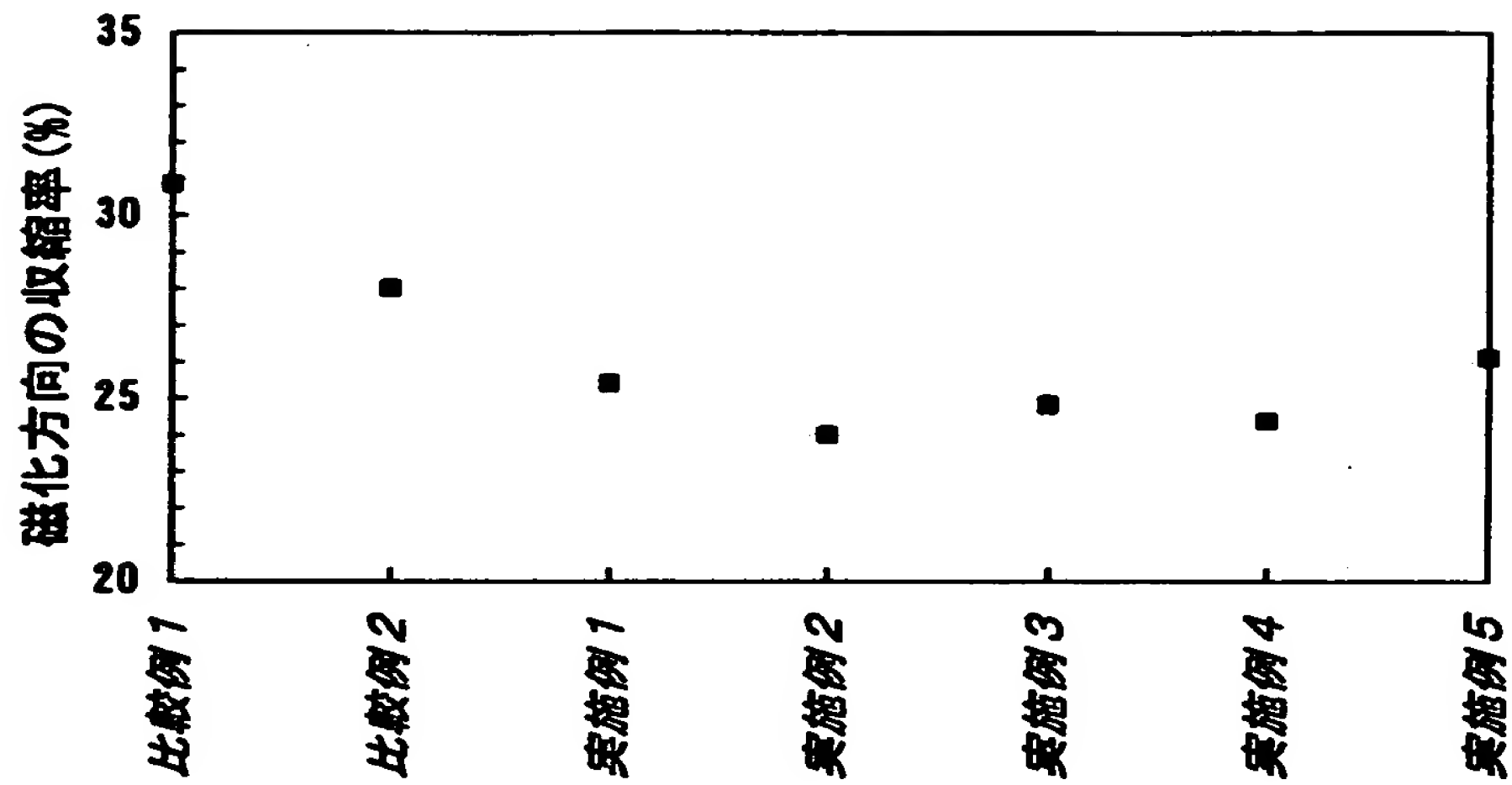


【図 2】

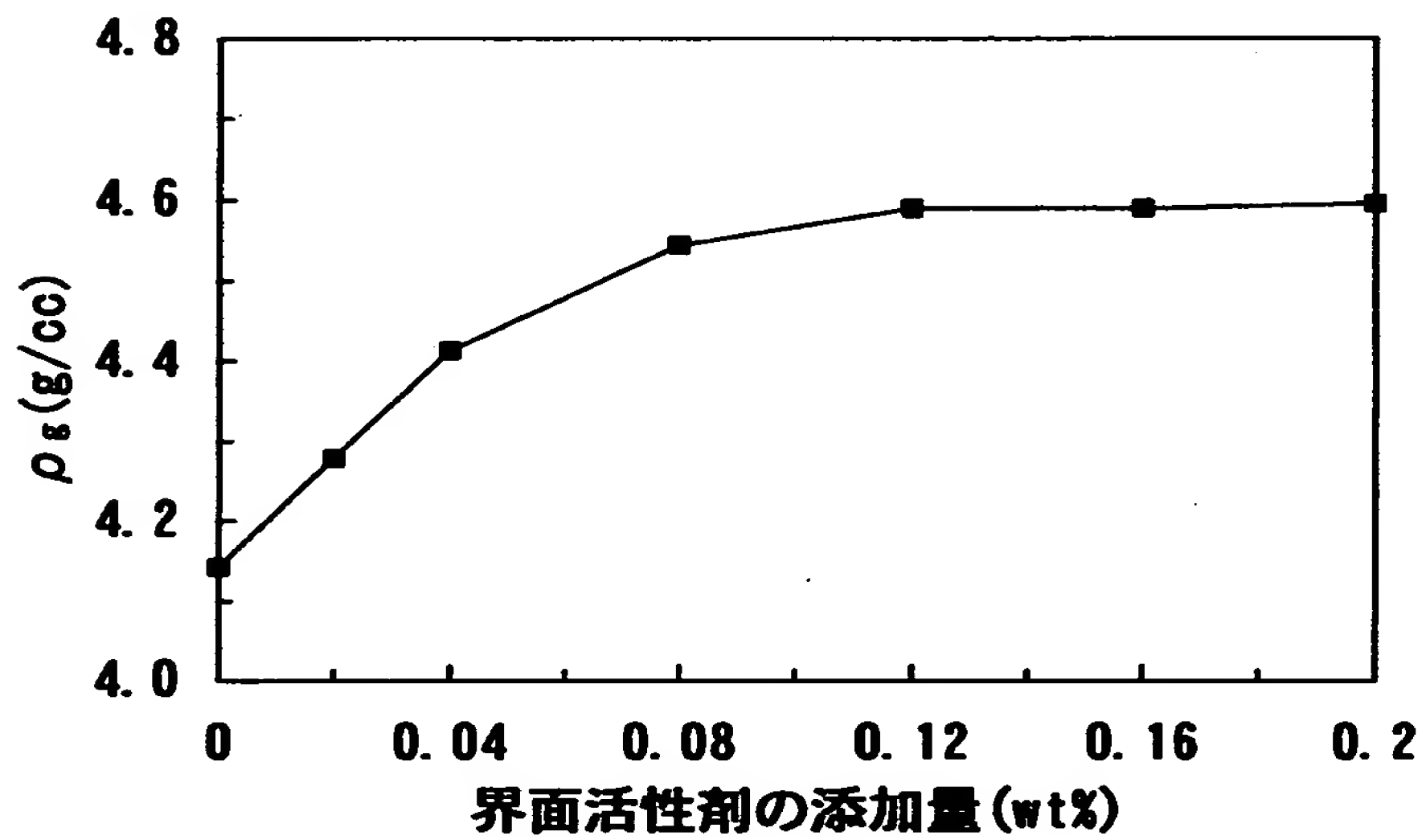




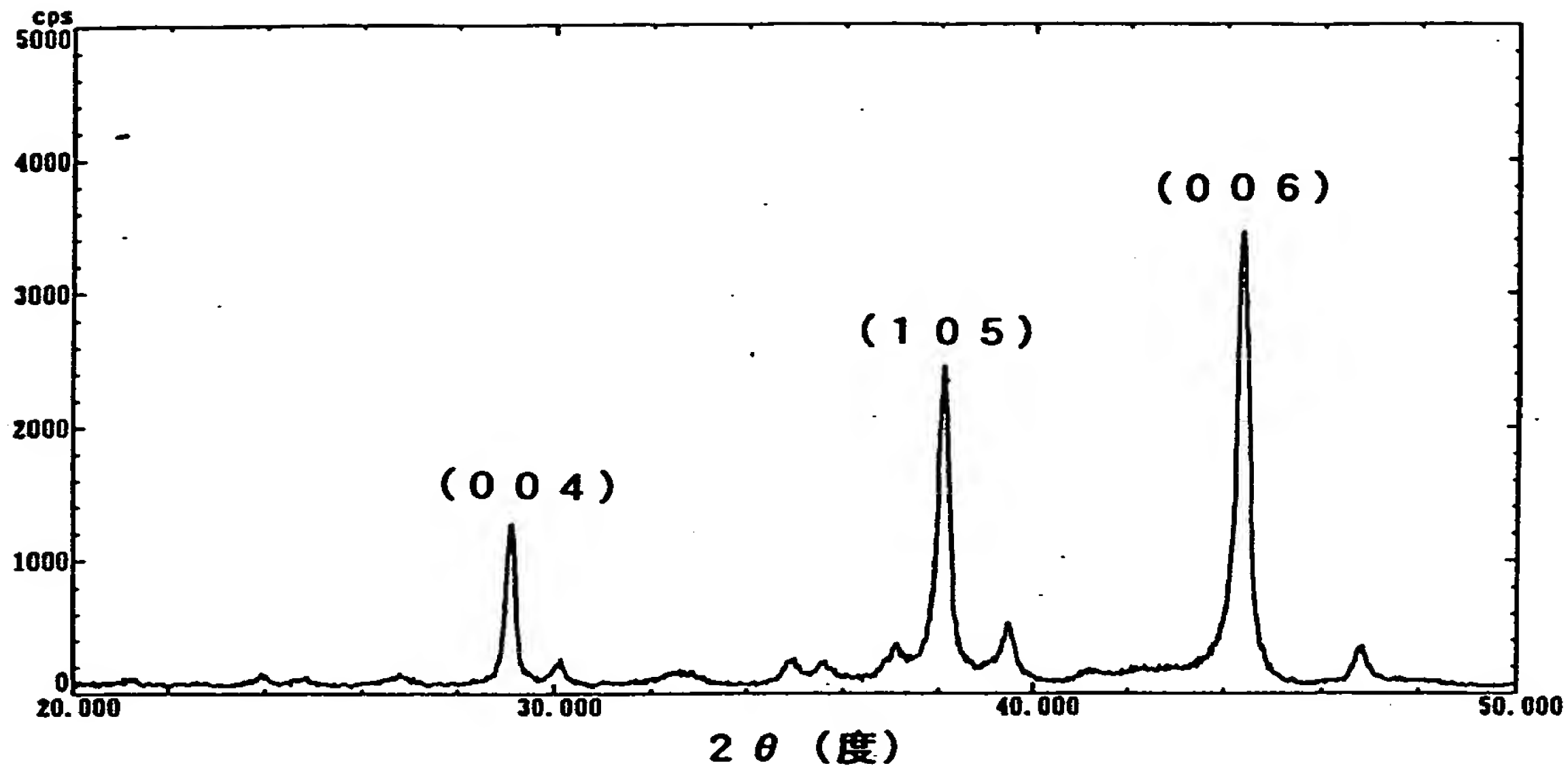
【図 3】



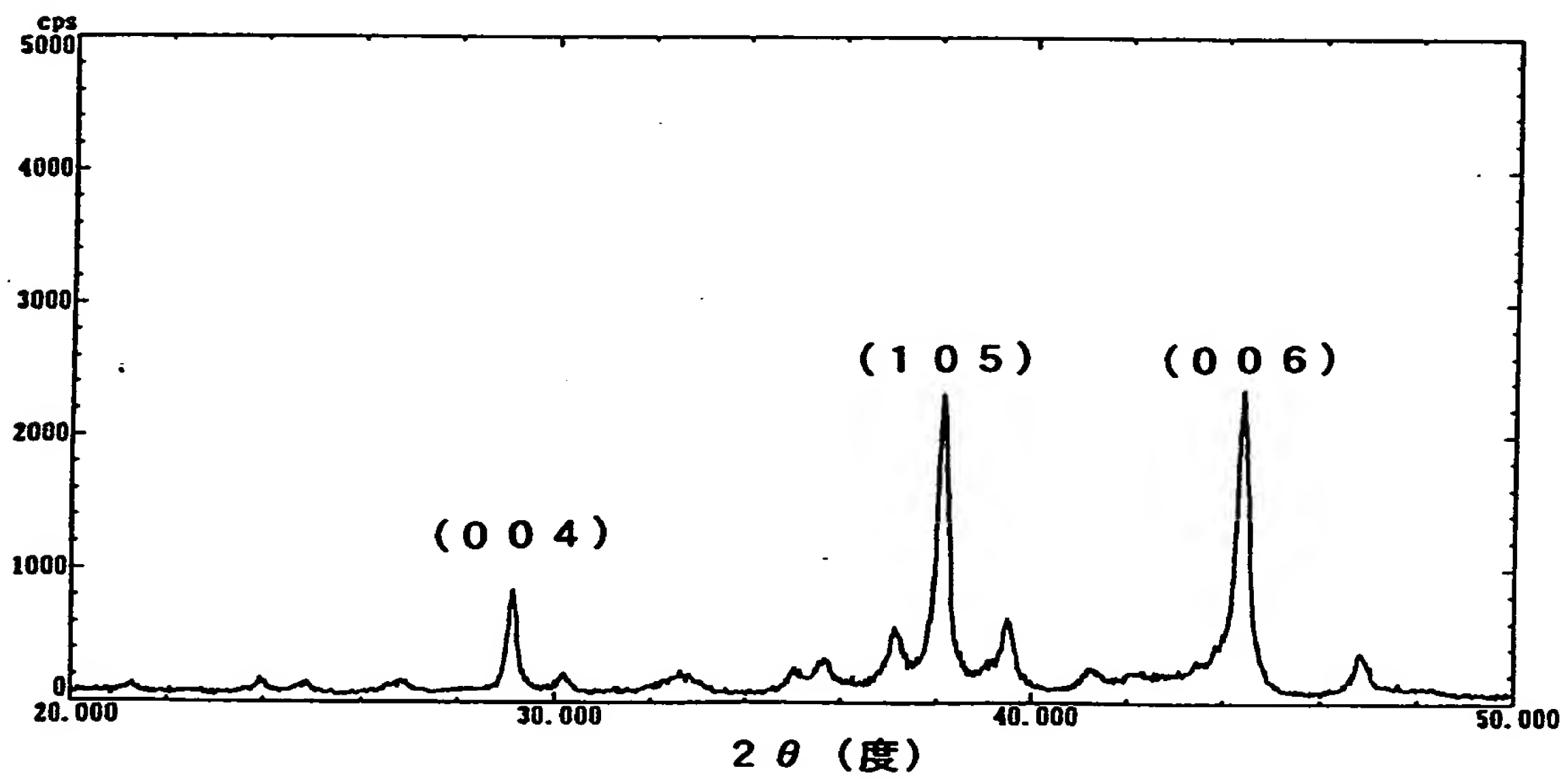
【図 4】



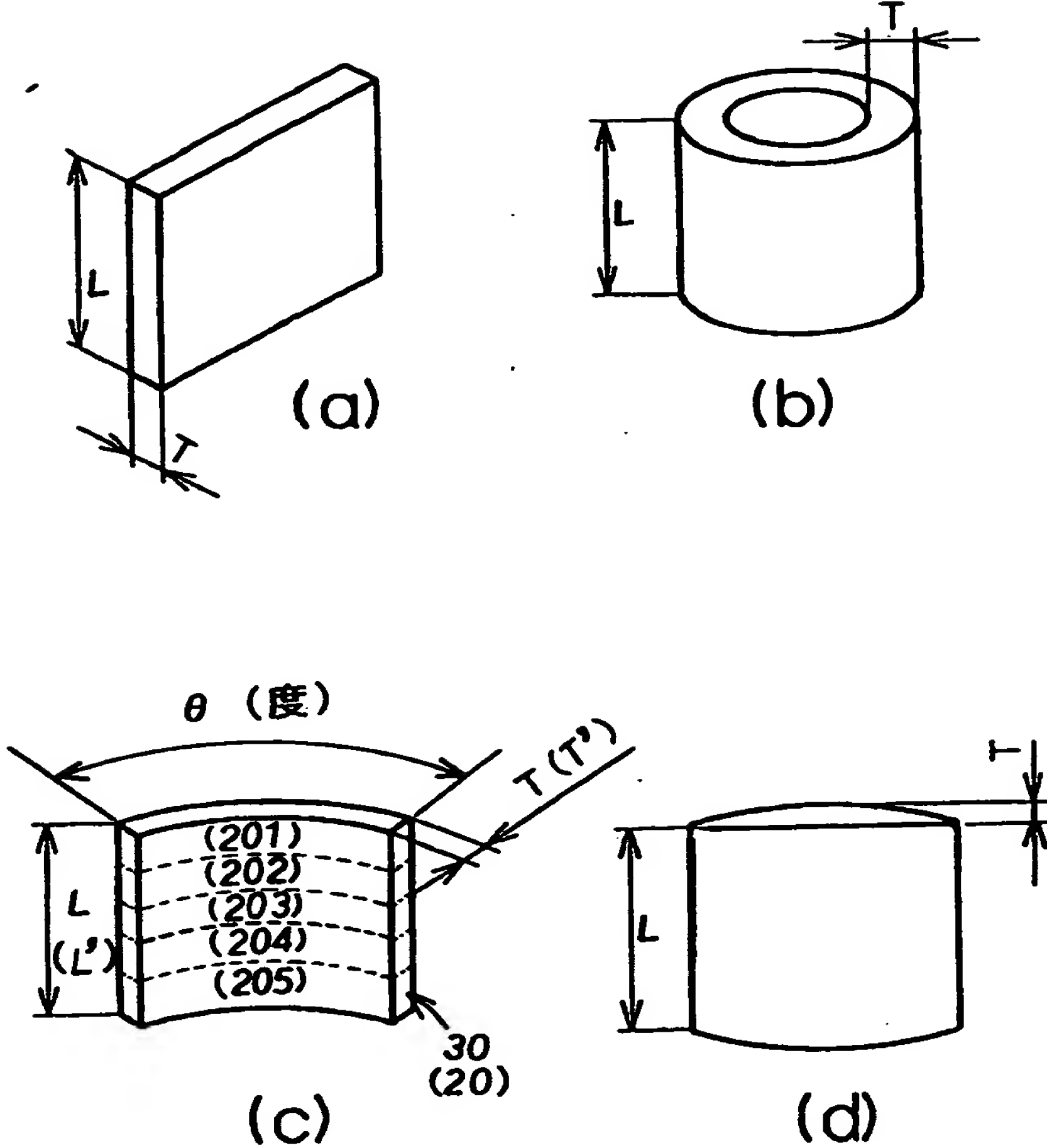
【図 5】



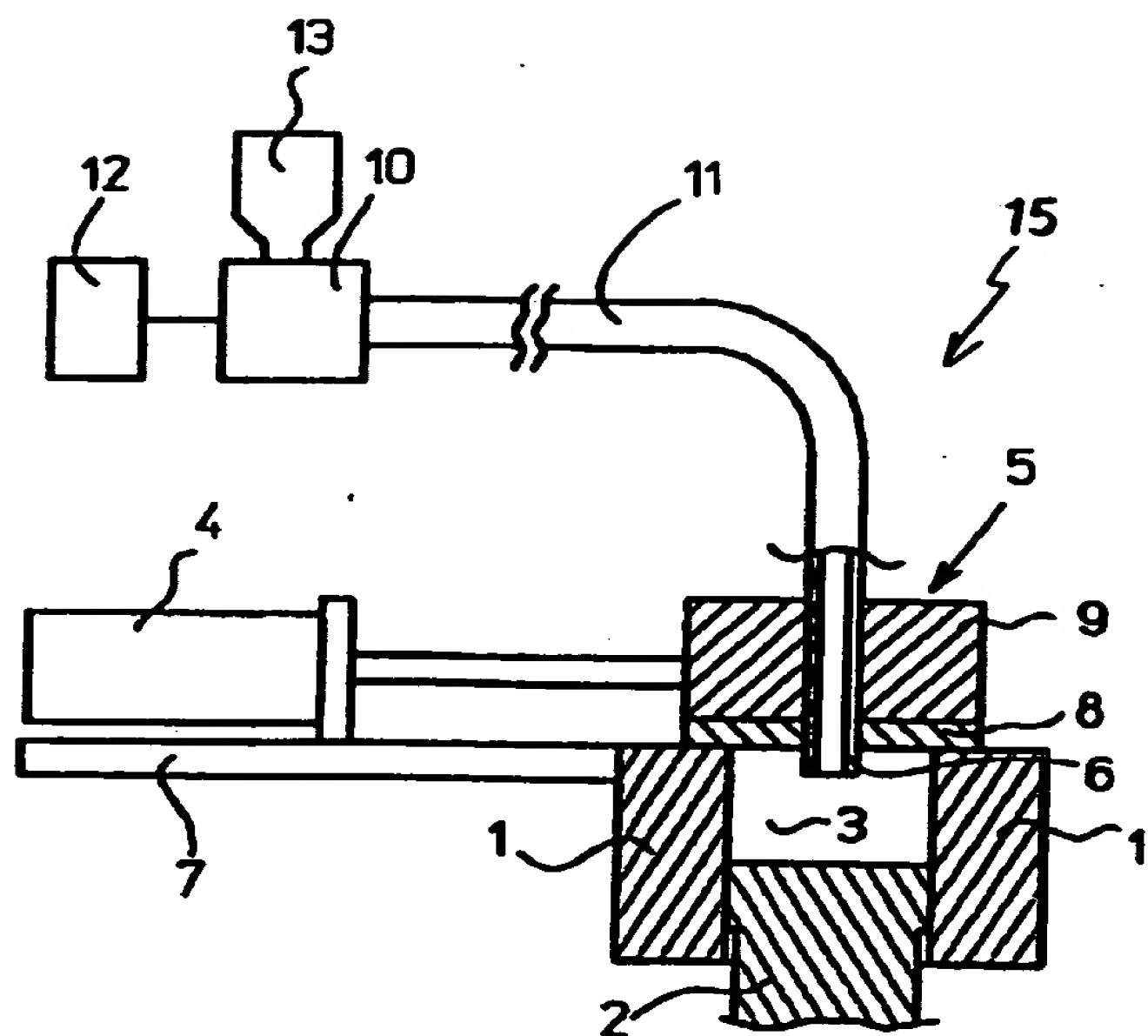
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 配向度を高めて従来よりも磁気特性を向上した希土類焼結磁石およびその製造方法を提供する。

【解決手段】  $R_2T_{14}B$  型金属間化合物（ $R$  は  $Y$  を含む希土類元素の少なくとも 1 種、 $T$  は  $Fe$  または  $Fe$  と  $Co$ ）を主相とするとともに、 $20^{\circ}C$  において  $48.0 MG O e$  以上の最大エネルギー積  $(BH)_{max}$  と  $14.0 k O e$  以上の保磁力  $i H c$  と  $96.0\%$  以上の磁化方向の配向度  $(B_r / 4 \pi I_{max})$  とを有する希土類焼結磁石。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第190351号
受付番号	59900642438
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0096
作成日	平成11年 7月 7日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 7月 5日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005083]

1. 変更年月日 1990年 8月10日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号  
氏 名 日立金属株式会社
2. 変更年月日 1999年 8月16日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都港区芝浦一丁目2番1号  
氏 名 日立金属株式会社